

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-224670

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62  
2/34  
4/02  
10/40

H 0 1 M 4/62 Z  
2/34 A  
4/02 C  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-22965

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月4日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 山内 修子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

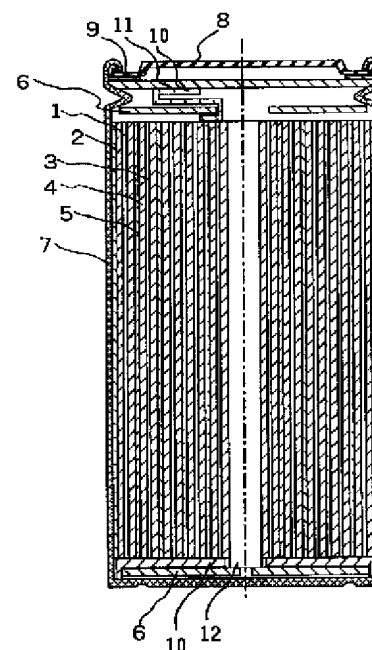
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電時等、電池の異常発熱時の非水二次電池の安全性を確保する

【解決手段】 リチウム含有遷移金属酸化物を正極とし、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を有する非水電解質二次電池において、比表面積が50～5000m<sup>2</sup>/gのガス吸着した炭素材料を導電助剤に使用し、捲回体の中心部に比表面積が大きい炭素材料を充填する。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極、負極、非水電解質を有するリチウムイオン挿入脱離反応を利用する二次電池において電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を具備し、該正極が、遷移金属酸化物を主体とする正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、結着剤より構成され、該導電助剤はガスを吸着したもので、熱によりガス放出可能な炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】正極、負極、非水電解質を有するリチウムイオン挿入脱離反応を利用する二次電池において電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を具備し、該正極が、遷移金属酸化物を主体とする正極活物質と、比表面積が  $50\text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $5000\text{ m}^2/\text{g}$  以下である炭素材料を含む導電助剤と、結着剤より構成され、該導電助剤はガスを吸着したもので、温度によりガス放出可能な炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】導電助材が、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$  のガスを吸着し、加熱によりガスを脱離する黒鉛材料、粒径  $150\text{ }\mu\text{m}$  以上である粒状活性炭、粒径  $150\text{ }\mu\text{m}$  未満である粉末状活性炭、カーボンブラック、非晶質炭素材料あるいは、セルローズ系繊維状活性炭、アクリルニトリル系繊維状活性炭、フェノール系繊維状活性炭、ピッチ系繊維状活性炭、PAN 系繊維状活性炭の少なくとも 1 つを含み構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 項記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質のリチウム二次電池に関し、特に防爆型の密閉構造の非水電解質リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、インターネット等の情報化が進み、移動通信機器である、携帯電話、ポータブルノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子端末の小型軽量化が急速に進んでいる。また、デジタルカメラや、8 ミリビデオカメラ、磁気ディスクプレーヤー等の携帯用 AV 機器の小型、軽量化も進んでいる。

【0003】従来より、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル水素電池や、ニッケル・カドミウム電池が知られているが、これらは電池電圧が低く、また電池の重量が重い、重量当たりのエネルギー密度が小さいという欠点があり、機器が重くなる傾向にあった。小型軽量化のために、電池電圧が高く、重量当たりのエネルギー密度が高いリチウム二次電池を採用して機器の軽量化を図ることが要求されている。

【0004】ところで、一般に密閉型の非水電解質リチウム二次電池では、充電器や電池使用機器の故障のために充電時に所定の電流量以上の電流が流れて過充電状態になった場合、電池が高温になり電池内部の化学反応が

加速され、爆発、発火の危険がある。そこで、正極が  $\text{LiCoO}_2$  を主体とし、負極が炭素材料を主体とした非水電解液を用いた二次電池では、規定電流よりも大きな電流が流れた場合に電流を遮断する保護回路を設けたり電池の保護素子を設けている。また爆発防止のために、内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構や、ある圧力で作動する開裂弁を備えたりしている。

【0005】これらの電池の安全性をあげるために非水二次電池の内部に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加する技術が特開平 1 - 286263 号公報、特開平 4 - 329268 号に記載されている。これらは安全弁を備えた非水電解液二次電池において正極に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加して電池の過充電時に正極の電位が高くなった際に正極に添加した炭酸リチウムを電気化学的に分解し、炭酸ガスを放出することによって電池内圧を高くして安全弁を作動させて電池が過充電することを防ぐものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記防爆型密閉電池の構造を具備していても、過充電状態にした場合に電流遮断装置の作動するタイミングが一定せず急速に温度が上昇するなど電池内部の異常反応を早期に停止できずに電池が破損することがあった。

【0007】また、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加する場合は、正極重量の 0.5 ~ 15 重量%あるいは負極重量の 1 ~ 10 % と添加量が多く、活物質の電池内への充填量が少なくなり電池の高容量化に対して不利である。そこで本発明では、正極、負極の活物質充填量を減量せず、かつ電池の過充電時の電池内の温度上昇に伴う熱暴走反応により電池が爆発、炎上する前に安全弁を解放し電流遮断を行い爆発炎上を防止する、高容量で安全性の高い電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段は以下の特徴を持つ。本発明は、正極、負極、非水電解質を有するリチウムイオン挿入脱離反応を利用する二次電池で電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を備えた電池において、該正極は、遷移金属酸化物を主体とする正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、結着剤より構成され、該炭素材料は、比表面積が  $50\text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $5000\text{ m}^2/\text{g}$  以下であるもので構成されることを特徴とする。

【0009】比表面積が  $50\text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $5000\text{ m}^2/\text{g}$  の炭素材料に吸着されるガスの容積を算出すると約  $12\text{ ml/g}$  から約  $1150\text{ ml/g}$  の値となり、電池内に使用されている量が  $1\text{ g}$  以上存在すれば、温度上昇による脱着量を 30 % としても、外寸法が直径 18 mm、長さ 65 mm の電池缶を使用した場合、電池内圧が 1.0 気圧 ~ 4.0 気圧以上の内圧上昇が起こることになる。

【0010】例えば比表面積が  $50\text{ m}^2/\text{g}$  の炭素材料を  $1\text{ g}$  使用すると、外寸法が直径 18 mm、長さ 65 mm の

電池缶を使用した場合、吸着ガスが 20%脱ガスすると電池内圧が 0.7 気圧、100%脱ガスすると 3.3 気圧以上の内圧上昇が起こる。この内圧上昇により、圧力弁を速やかに作動させ、電池の安全性を向上させるものである。

【0011】このように、発熱によって脱ガス可能なガス吸着済みの比表面積の大きい炭素材を正極の導電助剤に使用することで、過充電など電池の異常時の温度上昇に伴ってガスを発生し内圧を上昇させ、圧力弁の作動で電流を遮断して爆発を防ぐ。

【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。

【0013】まず、当発明者らが得た知見のまとめとしての本発明によるリチウム二次電池の特徴について記述して、実施の形態の概要について説明する。なお、具体的な実施例については後述する。

【0014】上記目的を達成するための本発明によるリチウム二次電池は、正極、負極および有機電解液から構成され、リチウムイオン挿入脱離反応を利用する二次電池において、比表面積が大きく、ガス吸着量が多い炭素をガス吸着処理後に正極あるいは負極の導電助剤とする。

【0015】正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、ポリアニリン系の有機化合物、その他どのような活物質を用いても実現可能であるが特に好ましくは、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$  ( $0 < x \leq 1.3$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z < 2$ ,  $\text{M}: \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Sn}$ 、第二遷移金属元素のうち少なくとも 1 種以上)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  等の含リチウムマンガン酸化物あるいは  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}$  ( $0 < x \leq 1.3$ ,  $0 \leq y < 2$ ,  $0 \leq z < 2$ ,  $\text{M}: \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Sn}$ 、第二遷移金属元素の少なくとも 1 種以上) の化学式で示される含リチウム酸化物である。

【0016】一方、負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金（例えば、 $\text{LiAl}$ 、 $\text{LiPb}$ 、 $\text{LiSn}$ 、 $\text{LiBi}$ 、 $\text{LiCd}$  等）、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子（例えば、ポリアセチレンやポリピロール等）、リチウムイオンを結晶中に混入した層間化合物（例えば  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等）の層間にリチウムを含んだもの、あるいはリチウムをドープ、脱ドープ可能な炭素質材料、あるいは、シリサイドのような金属間化合物、あるいは、金属酸化物、あるいは、リチウムを吸蔵、放出可能なあらゆる材料が使用可能である。

【0017】また、電解液には、リチウム塩を電解質として、この電解質を有機溶剤に溶解させた非プロトン性有機電解液が使用される。ここで有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、3 置換-2-オキサゾリジノン

類及びこれらの 2 種以上の混合溶剤等が使用される。具体的に例示するならば、エステル類としては、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等）等あるいは、鎖状のジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等である。エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、環状エーテル、例えば 5 員環を有するエーテルとしてはテトラヒドロフラン及びその置換体、ジオキソラン等、6 員環を有するエーテルとしては、1, 4-ジオキソラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン等である。電解質としては過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  が使用可能であり、なかでも六フッ化リン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウムが好ましい。しかしながら、リチウム塩を支持電解質とした、有機電解液すべてが使用可能であり上記の例示に限定されない。本発明で使用する高比表面積の炭素材料は、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の高比表面積を有し加熱により  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、その他のガスを脱離することができる、黒鉛材料、粒状活性炭、粒径  $150 \mu\text{m}$  以上である粉状活性炭、粒径  $150 \mu\text{m}$  未満である繊維状活性炭、カーボンブラック、非晶質炭素材料等で、その種類や製法履歴に制約はない。繊維状活性炭は、セルローズ系、アクリルニトリル系、フェノール系、ピッチ系、PAN 系で、比表面積が  $1000 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、また脱着量が多く、その速度も速いため、好適である。また、少なくとも  $60^\circ\text{C}$  以上で脱ガスが促進される炭素材料がより好ましい。

【0018】後述する各実施例と比較例において作製した電池の構造を図 1 に示す。本発明にかかる非水電解質二次電池は、図 1 のように正極集電体 1 に正極活物質を塗布してなる正極 2 と負極集電体 3 に負極活物質を塗布してなる負極 4 とを、セパレータ 5 を介して捲回し、この捲回体の上下に絶縁体 6 を載置した状態で電池缶 7 に収納する。

【0019】前記電池缶 7 には、電池蓋 8 がガasket 9 を介してかしめることにより取り付けられ、電池の正極、負極と端子 10 をそれぞれ電氣的に接続する。正極端子は、電流遮断用素子 11 を介して電池蓋との接続が図られている。電流遮断用素子は内圧により変形することにより、電流を遮断し、爆発を防ぐ構成となっている。

【0020】（実施例 1）正極の導電助剤として使用した炭素材料は以下のように調整した。比表面積が  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  で平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の人造黒鉛を真空中、 $300^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱後、冷却し  $\text{Ar}$  ガスを吸着させた。正極は以下のように作製した。導電助剤にこの  $\text{Ar}$  吸着済の

人造黒鉛（8.7重量％）と正極活物質である平均粒径約15 $\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム（87重量％）に、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略記する）に溶解させた結着剤のPVDF（ポリフッ化ビニリデン）（4.3重量％）を混合し、ペースト状にした後、厚さ20 $\mu\text{m}$ のAl箔に両面塗布し、80℃で2時間乾燥した。その後加圧成形し真空中120℃で2時間熱処理して、不活性ガス中で冷却し正極を得た。この後、電極乾燥により脱ガスした分を補うために、20℃以下の温度で、Arガスを1.2気圧で再吸着処理を行った。ガス吸着を行った電極は捲回時まで20℃、1気圧以上の再吸着ガス雰囲気下に貯蔵した。

【0021】負極は以下に示す方法で作製した。人造黒鉛に結着剤として、PVDF溶液を炭素材料に対してPVDFが10重量％になるように混合し、NMP加えてペースト状にしたものを厚さ20 $\mu\text{m}$ の銅箔の集電体に両面塗布し、80℃で3h乾燥した。その後ロールプレスで圧延成形した後、真空中、120℃で2h乾燥した。

【0022】そして、正極にはアルミニウム製、負極にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質膜セパレータを介して渦巻き状に捲回し、外寸法が直径18mm×65mmの電池缶に収納した。捲回後、センターピン12を挿入した。その後、電解液として1M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC

（1：1）を用い、これを注液した後封口し、本発明の

電池Aとした。

【0023】（実施例2）正極の導電助剤にフェノール系の比表面積2500m<sup>2</sup>/gの繊維状活性炭をArガス吸着の処理し、電極に更にArガスを再吸着させた他は実施例1と同様に電池を作製し、本発明の電池Bとした。

【0024】（実施例3）正極の導電助剤に、PAN系の比表面積1000m<sup>2</sup>/gの繊維状活性炭をCO<sub>2</sub>ガス吸着処理し、電極に更にCO<sub>2</sub>ガスを再吸着させた他は実施例1と同様に電池を作製し、本発明の電池Cとした。

【0025】（実施例4）正極の導電助剤に、MCMBを原料とした比表面積3950m<sup>2</sup>/gの活性炭をN<sub>2</sub>ガス吸着処理後に使用し、電極に更にN<sub>2</sub>ガスを再吸着させた他は実施例1と同様に電池を作製し、本発明の電池Dとした。

【0026】（比較例）正極の導電助剤に比表面積が10m<sup>2</sup>/gで平均粒径8 $\mu\text{m}$ の人造黒鉛を使用した他は実施例1と同様に電池を作製し比較電池とした。

【0027】上述の電池を各々15個ずつ作製し、これらの電池を電流2.5A、4.0Aで定格容量の100%まで充電した時の発火、破裂が生じた電池の発生率を調査した結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

表 1

実 施 例	2.5 A 充 電 時 の 破 損 率 ( % )	4.0 A 充 電 時 の 破 損 率 ( % )
電 池 A	0	6.7
電 池 B	0	0
電 池 C	0	0
電 池 D	0	0
比 較 電 池	20	50

【0029】表1に示すように充電電流2.5Aでは比表面積が大きくガス吸着をした炭素材料を使用していない比較電池のみに破損がみられた。また、本発明を適用した電池は4.0Aで過充電した場合でも比較例に対し安全性が向上しており、比表面積が大きい炭素材料を充填したものが特に安全性が向上することが判明した。なお、電極の活物質量を減少させないため、電池のエネルギー密度に対する影響が小さく電池の高容量化に十分効果がある。

【0030】本実施例は、円筒型の電池に適用したものであるが、電池のサイズ、形状に関わらず例えば角形の電池においても内圧感知による電流遮断用素子を具備し

ているものであれば適用可能である。

【0031】また、本実施例では、電流遮断用素子が内圧により変形することにより電流を遮断し爆発を防ぐ構成のものを使用した。この電流遮断素子は内圧を解放する構造が更に付帯してあってもよく、電池内圧によって電流を遮断、爆発を防ぐ安全素子であれば何れの構造でも適用可能で、その効果が著しいことにはかわりはない。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば上述の通り比表面積が大きく、ガス吸着した炭素材料を正極の導電助剤に使用することにより、電池の異常発熱に対し吸着ガスが脱ガス

されて電池の内圧が急激に上昇することで圧力スイッチが作動し、爆発、炎上を防ぐことができる。また、急速な温度上昇の電池の暴走を未然に防ぐことが可能となり、電極内部へ添加剤を加えることによる容量密度の低下をもたらすことなしに比較的急速な破損を防止できる。そのため、電池のエネルギー密度に対する影響は小さく、電池の高容量化に十分効果がある。

【0033】以上のように、導電助剤にガス吸着した比表面積の大きい炭素材料を使用することにより、電極活物質の充填量を減ずることがなく、高容量で、高安全な

リチウム二次電池が提供でき、工業的および商業的価値が大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質二次電池の概略構成図である。

【符号の説明】

1…正極集電体、2…正極、3…負極集電体、4…負極、5…セパレータ、6…絶縁体、7…電池缶、8…電池蓋、9…ガスケット、10…正極、負極端子、11…電流遮断用素子、12…センターピン。

【図1】

図 1

